



PCT/EP 00 / 0 6 9 3 1
PCT

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 04 AUG 2000	
WIPO	PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

EP 00/06931

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

PRIORITY DOCUMENT

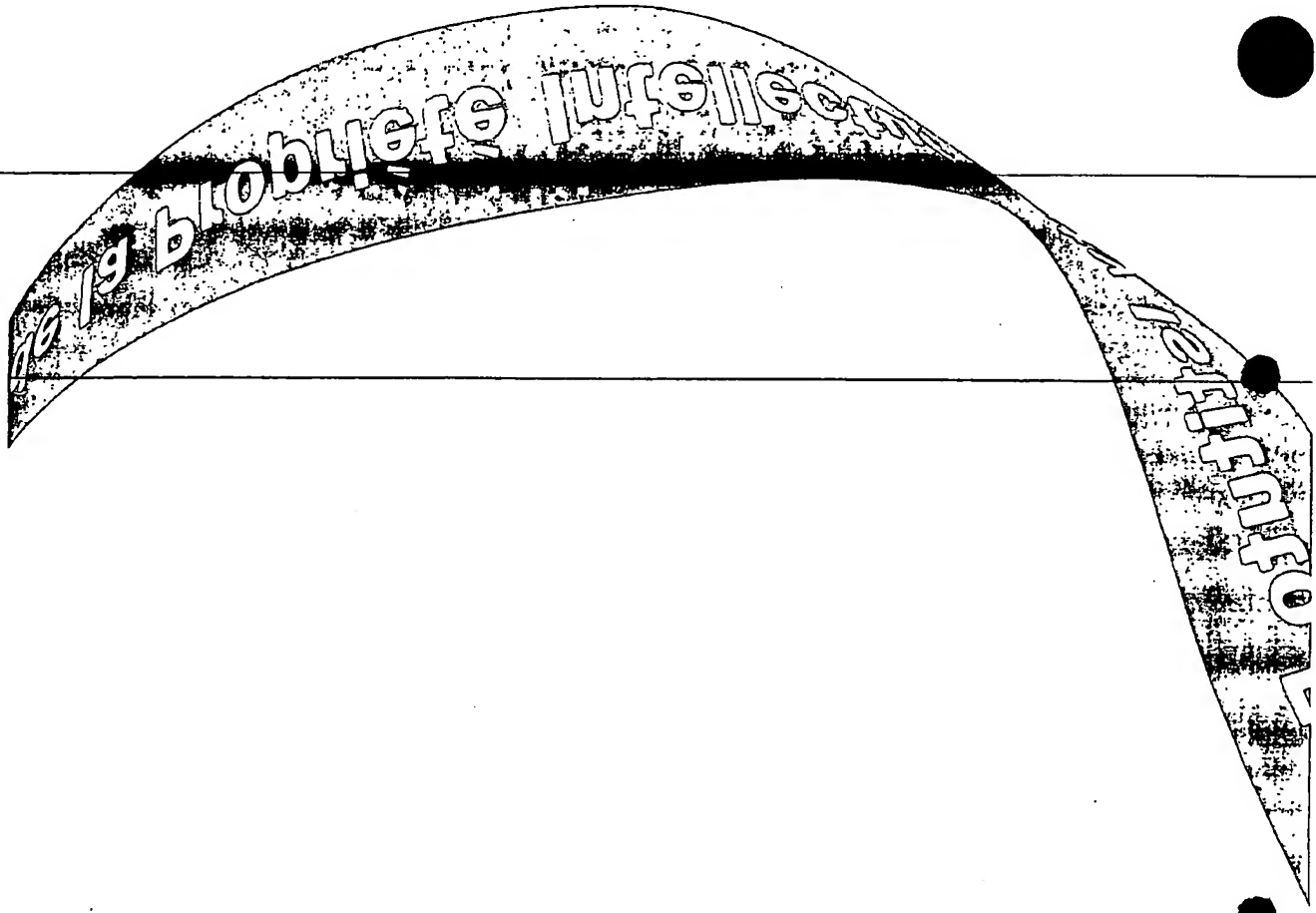
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bern, - 1. Feb. 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter
Rolf Hofstetter



Patentgesuch Nr. 1999 1389/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Aminhärter für Epoxidharze.

Patentbewerber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 28.07.1999

Voraussichtliche Klassen: C07C, C08G



1389/99

- 1 -

Aminhärter für Epoxidharze

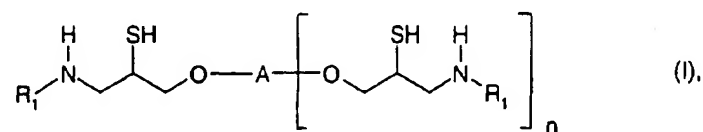
Die vorliegende Erfindung betrifft Polymercaptopolyamine, ein Verfahren zu deren Herstellung, Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend solche Polymercaptopolyamine sowie die Verwendung dieser Zusammensetzungen.

Im U.S. Patent Nr. 5,143,999 werden Mischungen aus Polyaminen und von Polyoxyalkylen-glykolen abgeleiteten Dithiolen als Härter für Epoxidharze beschrieben. Die daraus hergestellten gehärteten Produkte zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität und gute zähelastische Eigenschaften kombiniert mit guten Festigkeits- und Härte-Werten aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Härtungsmittel für Epoxidharze bereitzustellen, die gehärtete Produkte mit verbesserter Chemikalienresistenz liefern.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Polymercaptopolyamine schon bei tiefen Temperaturen hochreaktiv gegenüber Epoxidharzen sind und daß die daraus erhaltenen gehärteten Produkte sowohl eine verbesserte Chemikalienresistenz als auch eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel I,



worin A für einen (n + 1)-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest steht,

R₁ einen einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

In der Formel I kann A grundsätzlich für jeden beliebigen zwei- bis sechswertigen Rest einer Polyglycidylverbindung stehen. Bevorzugt sind zwei- und dreiwertige Reste.

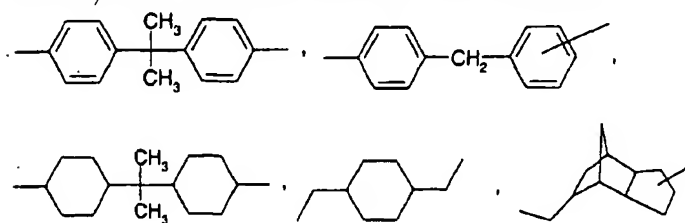
Beispiele für aliphatische Reste sind Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Poly(oxyethylen), Poly(oxypropylen), Poly(oxytetramethylen), 2-Methyl-1,5-pentandiyl,

2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiyl, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiyl und die Reste von aliphatischen Alkoholen nach dem Entfernen der OH-Gruppen, wie beispielsweise die Reste des Trimethylpropans, des Pentaerythrits und des Dipentarerythrits.

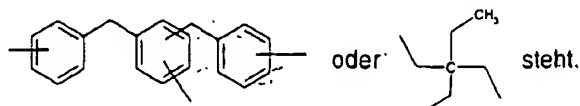
Cycloaliphatische Reste sind zum Beispiel 1,3-Cyclopentylen, 4-Methyl-1,3-cyclopentylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,3-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexylen, 4-Methyl-1,3-cyclohexylen, 2,5-Norbornandiyl, 2,6-Norbornandiyl, 7,7-Dimethyl-2,5-Norbornandiyl, 7,7-Dimethyl-2,6-Norbornandiyl, Cyclohexan-1,3-dimethylen, Cyclohexan-1,4-dimethylen, 3-Methylen-3,5,5-trimethylcyclohexylen (Isophoron), Norbornan-2,5-dimethylen, Norbornan-2,6-dimethylen, 7,7-Dimethylnorbornan-2,5-dimethylen und 7,7-Dimethylnorbornan-2,6-dimethylen und die Reste von cycloaliphatischen Alkoholen nach dem Entfernen der OH-Gruppen, wie beispielsweise die Reste von hydriertem Bisphenol A und hydriertem Bisphenol F.

Geeignete araliphatische Reste sind beispielsweise die Reste von 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)benzol, die Reste von 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- und 1,3,5-Tris-(hydroxymethyl)benzol und die Reste von Bis-(hydroxymethyl)naphthalin. Beispiele für aromatische Reste sind die Reste von Bisphenolen, wie Bisphenol A, Bisphenol F und Dihydroxybiphenyl, und die Reste von Phenol- und Kresolnovolaken.

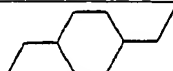
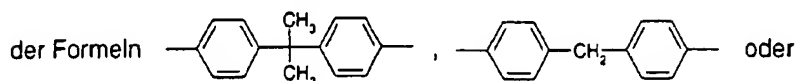
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin A für einen zweiwertigen Rest der Formeln $-(CH_2)_m-$, worin m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet,



oder für einen dreiwertigen Rest der Formeln



Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin A für einen zweiwertigen Rest



steht.

R_1 steht in der Formel I vorzugsweise für unsubstituiertes oder mit einer oder mehreren Aminogruppen, Hydroxylgruppen, C_1 - C_6 -Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl.

Geeignete Alkylgruppen als R_1 sind zum Beispiel Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl- und Octadecylgruppen.

Bei Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um C_5 - C_8 -Cycloalkyl, besonders um C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

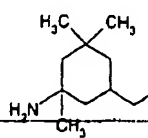
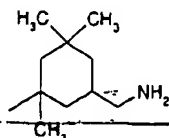
Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und besonders bevorzugt 7 bis 10 C-Atome. Es kann sich zum Beispiel um Benzyl, Phenethyl, 3-Phenylpropyl, α -Methylbenzyl, 4-Phenylbutyl und α,α -Dimethylbenzyl handeln.

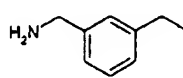
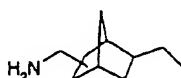
Arylgruppen sind beispielsweise Phenyl, Tölyl, Mesityl, Isityl, Naphthyl und Anthryl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 für C_2 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Aminoalkyl, Phenyl, Benzyl, Cyclohexyl oder für einen Rest der Formel $H_2N-Z-CH_2-NH-$ steht, worin Z einen zweiwertigen cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest oder einen Rest der Formel $-(CH_2CH_2NH)_m-CH_2-$ darstellt, worin m 2 oder 3 bedeutet.

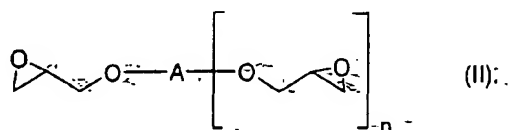
Geeignete Reste Z sind beispielsweise die oben für A angegebenen zweiwertigen Reste.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 für n-Butyl, n-Octyl, Cyclohexyl, Benzyl, 2-Aminoethyl, 4-(Aminomethyl)pentyl, 5-Amino-2-methylpentyl oder für

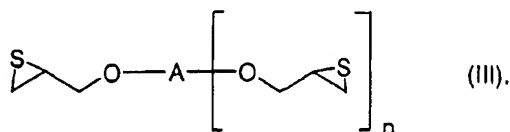
einen Rest der Formeln $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, , ,

 oder  steht.

Die Verbindungen der Formel I können nach bekannten Methoden aus den Glycidylverbindungen der Formel II hergestellt werden, worin A und n die oben angegebene Bedeutung haben:



Dabei wird die Glycidylverbindung der Formel II in einem ersten Reaktionsschritt durch Umsetzung mit Thioharnstoff oder einem Alkali- oder Ammoniumthiocyanat, vorzugsweise Kaliumthiocyanat, in das Episulfid der Formel III überführt



Thioharnstoff bzw. Thiocyanat wird dabei zweckmäßig in einer solchen Menge eingesetzt, daß auf ein Epoxidäquivalent 0,8 bis 1,2 Äquivalente Schwefel entfallen.

Die Reaktion kann in aprotischen oder protischen organischen Lösungsmitteln oder Gemischen davon durchgeführt werden. Bevorzugt sind Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol. Die Zugabe von Cosolventien, wie Ether oder Carbonsäuren, kann die Reaktion beschleunigen.

Die Reaktion kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden; die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt zwischen 60 und 100 °C.

Das Episulfid der Formel I kann isoliert werden durch Abtrennung der Nebenprodukte mittels Filtration, Extraktion, Phasentrennung und anschließendes Eindampfen des Lösungsmittels. Es ist aber auch möglich, das Episulfid der Formel I als Rohprodukt in Lösung ohne Abtrennung der Nebenprodukte direkt weiterzuverarbeiten.

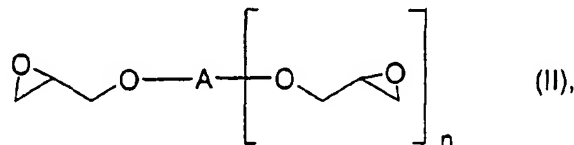
Das Episulfid der Formel I wird dann in einem aprotischen oder protischen organischen Lösungsmittel gelöst und unter Inertgas (Argon oder Stickstoff) mit dem Amin R_1-NH_2 umgesetzt. Die Menge desamins wird dabei vorzugsweise so gewählt, daß auf eine Episulfidgruppe 1-10 NH_2 -Gruppen entfallen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, t-Butanol) und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Xylol.

Auch das Amin R_1-NH_2 wird vorzugsweise als Lösung in einem der oben erwähnten organischen Lösungsmittel eingesetzt.

Die Umsetzung wird zweckmäßig bei erhöhter Temperatur durchgeführt, vorzugsweise bei $40^\circ C - 120^\circ C$.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können isoliert werden, indem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert wird. Der Überschuss an Amin R_1-NH_2 kann dann bei erhöhter Temperatur ebenfalls destillativ entfernt werden. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Amin R_1-NH_2 als Co-Härter eingesetzt; in diesem Fall ist eine Trennung von Produkt der Formel I und Amin R_1-NH_2 nicht notwendig, sondern das Reaktionsprodukt kann ohne weitere Aufarbeitung als Härter für Epoxidharze eingesetzt werden. Dieses Vorgehen empfiehlt sich insbesondere bei Verwendung von Di- oder Polyaminen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Reaktion einer Verbindung der Formel II



worin A und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Thioharnstoff oder einem Thiocyanal und anschließender Umsetzung des so erhaltenen Episulfids mit einem Amin der Formel R_1-NH_2 , worin R_1 die oben angegebene Bedeutung hat.

Wie eingangs erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymercaptopolyamine insbesondere als Härter für Epoxidharze.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung enthaltend

- (A) ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül und
- (B) eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich als

Komponente A die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für Epoxidharze
sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly-(β -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit anschließender Alkalibehandlung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, z.B. von Ethylenglykol, Diethylenglykol oder höheren Poly-(oxyethylen)glykolen, Propan-1,2-diol

oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin,

1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Weitere Glycidylether dieses Typs leiten sich ab von cycloaliphatischen Alkoholen, wie

1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, oder von Alkoholen, die aromatische Gruppen und/oder weitere funktionelle Gruppen enthalten, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Die Glycidylether können auch auf einkernigen Phenolen, wie beispielsweise Resorcin oder

~~Hydrochinon, oder auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, basieren.~~

Weitere geeignete Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Glycidylethern sind Novolake, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen oder Bisphenolen, die unsubstituiert oder mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise Phenol, 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol oder 4-tert.-Butylphenol.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Di-glycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether, ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, wie beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether,

2,3-Epooxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl-oxo)-ethan oder 3,4-Epooxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen

Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidylderivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyl-oxopropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyl-oxo-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Bevorzugt verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharzzusammensetzungen einen flüssigen oder festen Polyglycidylether oder -ester, insbesondere einen flüssigen oder festen Bisphenoldiglycidylether oder einen festen oder flüssigen Diglycidylester einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, oder ein cycloaliphatisches Epoxidharz. Es können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden.

Als feste Polyglycidylether und -ester kommen Verbindungen mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur bis etwa 250°C in Betracht. Bevorzugt liegen die Schmelzpunkte der festen Verbindungen im Bereich von 50 bis 150°C. Solche festen Verbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Als feste Polyglycidylether und -ester können auch die durch Vorverlängerung von flüssigen Polyglycidylethern und -estern erhaltenen Advancement-Produkte verwendet werden.

Insbesondere enthalten die erfindungsgemäßen Epoxidharzzusammensetzungen einen flüssigen Polyglycidylether oder -ester.

Besonders bevorzugt als Komponente A sind Bisphenol A-diglycidylether und Bisphenol F-diglycidylether sowie Gemische aus Bisphenol A-diglycidylether und Bisphenol F-diglycidylether.

Die erfindungsgemäßen Polymercaptopolyamine können vorteilhaft in Kombination mit anderen Epoxid-Härtern, insbesondere mit den üblichen Aminhärtern, eingesetzt werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher eine Zusammensetzung enthaltend

- (A) ein Epoxidharz,
- (B) eine Verbindung der Formel I und
- (C) ein Polyamin.

Beispiele für geeignete Polyamine C sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Amine, wie Bis(4-aminophenyl)methan, Anilin-Formaldehyd-Harze, Benzylamin, n-Octylamin, Propan-1,3-diamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin (Neopentandiamin), Hexamethyldiamin, Diethylentriamin, Bis(3-aminopropyl)amin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)methylamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diamin, m-Xylylendiamin, 1,2- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)propan und 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), Polyaminoimidazoline sowie Polyaminoamide, wie beispielsweise solche aus aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten Fettsäuren. Geeignete Amine(C) sind auch die als Jeffamine' bekannten Polyoxyalkylenamine der Firma Texaco, wie z.B. Jeffamine' EDR148, D230, D400 oder T403.

Weitere geeignete Polyamine (C) sind 1,14-Diamino-4,11-dioxatetradecan, Dipropyldiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, N,N'-Dicyclohexyl-1,6-hexandiamin, N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropan, N,N'-Diethyl-1,3-diaminopropan, N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan, sekundäre Polyoxypropylendi- und -triamine, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, Bis-(amino-methyl)tricyclopentadien, m-Aminobenzylamin, 1,8-Diamino-p-menthan, Bis- (4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)methan, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Dipentylamin, Bis(4-amino-3,5-diethylphenyl)-methan, 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin und 3,5-Diethyltoluol-2,6-diamin.

Bevorzugt als Komponente A der erfindungsgemässen Stoffgemische sind cycloaliphatische und aliphatische Amine, insbesondere die zur Herstellung der erfindungsgemässen Polymercaptopolyamine verwendeten Amine der Formel R_1-NH_2 .

Das Mengenverhältnis der Komponenten A und B und gegebenenfalls C kann in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in weiten Bereichen variieren. Das optimale Verhältnis ist u.a. abhängig vom Amintyp und kann vom Fachmann leicht ermittelt werden.

1389-99

- 10 -

Die Komponenten B und gegebenenfalls C werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß die Summe der Amin- und Mercaptanäquivalente 0,5 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 und insbesondere bevorzugt 0,9 bis 1,2 Äquivalente, bezogen auf ein Epoxidäquivalent, beträgt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls Beschleuniger, wie zum Beispiel tertiäre Amine oder Imidazole, enthalten.

Weiterhin können die härtbaren Mischungen Zähigkeitsvermittler ("Toughener") enthalten, wie zum Beispiel Core/Shell-Polymere oder die dem Fachmann als "Rubber Toughener" bekannten Elastomere oder Elastomere enthaltende Pfropfpolymere. Geeignete Zähigkeitsvermittler sind beispielsweise in der EP-A-449 776 beschrieben.

Außerdem können die härtbaren Mischungen Füllstoffe enthalten, wie beispielsweise Metallpulver, Holzmehl, Glaspulver, Glaskugeln, Halbmetall- und Metalloxide, wie zum Beispiel SiO_2 (Aerosile, Quarz, Quarzmehl, Quarzgußmehl), Korund und Titanoxid, Halbmetall- und Metallnitride, wie zum Beispiel Siliziumnitrid, Bornitrid und Aluminiumnitrid, Halbmetall- und Metallecarbide (SiC), Metallecarbonate (Dolomit, Kreide, CaCO_3), Metallsulfate (Baryt, Gips), Gesteinsmehle und natürliche oder synthetische Mineralien hauptsächlich aus der Silikatreihe, wie zum Beispiel Zeolithe (insbesondere Molekularsiebe) Talkum, Glimmer, Kaolin, Wollastonit, Bentonit und andere.

Neben den oben erwähnten Additiven können die härtbaren Gemische weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Thixotropiemittel, Zähigkeitsverbesserer, Entschäumer, Antistatika, Gleitmittel und Entformungshilfsmittel.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Epoxidharzzusammensetzungen zu Formkörpern, Beschichtungen oder dergleichen erfolgt in für die Epoxidharztechnik üblicher Weise, wie sie beispielsweise im "Handbook of Epoxy Resins", 1967, von H. Lee und K. Neville beschrieben wird.

Besonders hervorzuheben ist die hohe Reaktivität der erfindungsgemäßen Polymercaptopolyamine gegenüber Epoxidharzen schon bei tiefen Temperaturen (-5 °C bis 25 °C).

Die härtbaren Mischungen weisen nur eine geringe Neigung zur Carbonatisierung (Trübung) auf.

Die gehärteten Produkte zeichnen sich durch eine überraschend hohe Chemikalienresistenz und Witterungsbeständigkeit aus.

Die durch Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhältlichen vernetzten Produkte stellen einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich ausgezeichnet als Beschichtungsmittel, Klebstoff, Bindemittel für Verbundwerkstoffe oder Gießharz zur Herstellung von Formkörpern.

Beispiele:

I. Herstellung der Verbindungen der Formel I

a) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Polyepisulfide:

Das Polyepoxid der Formel II wird in der 0,5- bis 5-fachen Menge Lösungsmittel gelöst und unter Stickstoff mit Thioharnstoff bzw. Alkali- oder Ammoniumthiocyanat (0,8-1,2 Äquivalente Schwefel pro Epoxidäquivalent) solange bei 60-100 °C gerührt, bis der Epoxidgehalt auf nahezu Null gefallen ist.

Nach Abtrennung der Nebenprodukte mittels Filtration, Extraktion oder Phasentrennung wird das Polyepisulfid durch Eindampfen des Lösungsmittels isoliert.

b) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Polymercaptopolyamine:

Das Polyepisulfid wird in der 0,5- bis 5-fachen Menge Lösungsmittel gelöst und unter Stickstoff unter starkem Rühren mit dem Amin vereinigt, welches ebenfalls in der 0,5- bis 5-fachen Menge Lösungsmittel gelöst ist. Die Menge des Amins wird dabei so gewählt, daß auf eine Episulfidgruppe 1-10 NH₂-Gruppen entfallen. Nach 0,2- bis 3-stündigem Rühren bei 60-100 °C wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Zur Isolierung des Polymercaptopolyamins der Formel I wird der Überschuss an Amin-Reagens durch Vakuumdestillation bei erhöhter Temperatur entfernt.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird auf die Entfernung des überschüssigen

1389/99

- 12 -

Amins verzichtet, und das Gemisch aus dem Amin R_1-NH_2 und dem Polymercaptopolyamin der Formel I wird als Härter für Epoxidharze eingesetzt.

Nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift werden aus folgenden Diaminen R_1-NH_2 und Epoxiden der Formel II erfindungsgemäße Polymercaptopolyamine hergestellt (Beispiele I.1-

I.19):

DETA: Diethylentriamin

IPD: Isophorondiamin

MXDA: meta-Xylylendiamin

~~DYTEK-A: 1,5-Diamino-2-methylpentan~~

NBDA: Isomerengemisch aus 2,5- und 2,6-Bis(aminomethyl)norbornan

EDA: Ethylendiamin

Epoxid 1: flüssiger Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,25-5,4 val/kg

Epoxid 2: flüssiges Gemisch aus Bisphenol A-diglycidylether und Bisphenol F-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,5-5,8 val/kg

Epoxid 3: 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandiglycidylether

Epoxid 4: Epöxyphenolnovolak mit einem Epoxidgehalt von 5,6-5,8 val/kg

Die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften der Endprodukte sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Beispiel	Ausgangsprodukte		Molverhältnis Episulfid/Amin	T/°C	Viskosität [mPa · s]	Aminwert [Äquivalent/kg]
	Amin	Epoxid				
I.1	DETA	Epoxid 1	1 : 5	100	1900 ^{*)}	10,5
I.2	DETA	Epoxid 1	1 : 5	100	>50000	7,1
I.3	IPD	Epoxid 1	1 : 5	100	5300 ^{*)}	7,6
I.4	MXDA	Epoxid 1	1 : 5	60	2030 ^{*)}	9,6
I.5	MXDA	Epoxid 1	1 : 5	60	>50000	-
I.6	MXDA	Epoxid 1	1 : 4	60	9000 ^{*)}	8,5
I.7	MXDA	Epoxid 2	1 : 5	55	2200 ^{*)}	9,2
I.8	MXDA	Epoxid 2	1 : 4	55	4400 ^{*)}	8,1
I.9	MXDA	Epoxid 2	1 : 3	55	50000 ^{*)}	7,6
I.10	IPD	Epoxid 2	1 : 5	100	27000 ^{*)}	7,8
I.11	IPD	Epoxid 2	1 : 3	100	>50000 ^{*)}	6,3
I.12	DETA	Epoxid 2	1 : 5	100	2000 ^{*)}	-
I.13	DYTEK-A	Epoxid 2	1 : 5	100	1600 ^{*)}	10,0
I.14	NBDA	Epoxid 2	1 : 5	60	13500 ^{*)}	8,4
I.15	EDA	Epoxid 2	1 : 5	100	>50000	-
I.16	MXDA	Epoxid 3	1 : 5	60	300 ^{*)}	9,8
I.17	MXDA	Epoxid 3	1 : 4	60	500 ^{*)}	8,8
I.18	IPD	Epoxid 3	1 : 4	60	970 ^{*)}	-
I.19	DETA	Epoxid 3	1 : 5	100	>50000	-

^{*)} Gemisch aus Amin R₁-NH₂ und Polymercaptopolyamin; auf destillative Entfernung des Überschusses an R₁-NH₂ ist verzichtet worden.

Nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift werden aus folgenden Monoaminen R_1-NH_2 und Epoxiden der Formel II erfindungsgemäße Polymercaptopolyamine hergestellt (Beispiele I.20-I.29):

BA n-Butylamin
 OA n-Octylamin
 CYA Cyclohexylamin
 BZA Benzylamin

Die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften der Endprodukte sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

Beispiel	Ausgangsprodukte		Molverhältnis Episulfid/Amin	T/°C	Viskosität [mPa · s]	Aminwert (Äquivalent/kg)
	Amin	Epoxid				
I.20	BA	Epoxid 2	1 : 10	77	>60000	2,6
I.21	CYA	Epoxid 2	1 : 10	100	>60000	3,3
I.22	BZA	Epoxid 2	1 : 10	100	>60000	2,8
I.23	OA	Epoxid 2	1 : 10	90	>60000	
I.24	CYA	Epoxid 4	1 : 10	100	>60000	4,1
I.25	BZA	Epoxid 4	1 : 10	100	>60000	3,6
I.26	BA	Epoxid 3	1 : 10	80	20200	2,9
I.27	CYA	Epoxid 3	1 : 10	100	>60000	3,1
I.28	BZA	Epoxid 3	1 : 10	100	10200	3,0
I.29	OA	Epoxid 3	1 : 10	100		

II. Anwendungsbeispiele

II.1 Polymercaptopolyamin als Härter für Epoxidharze

100 g eines flüssigen Bisphenol A-diglycidylethers mit einem Epoxidgehalt von 5,25-5,4 val/kg werden mit 28 g des Polymercaptopolyamins aus Beispiel I.4 bei 20 °C vermischt. Das Gemisch wird mittels Rakel auf Glasplatten oder Stahlplatten aufgezogen (Schichtdicke: 0,2 mm) und 10 d bei 20 °C ausgehärtet.

Zum Vergleich werden 100 g des gleichen Epoxidharzes mit 20 g eines handelsüblichen Aminhärters (DETA) unter den gleichen Bedingungen ausgehärtet.

Die ausgehärteten Beschichtungen zeigen die in Tabelle 3 angegebenen Eigenschaften.

Tabelle 3:

Beispiel II.1	erfindungsgemäß (Polymercaptopolyamin)	Vergleich (DETA)
Viskosität (DIN 53018 T1/76) [mPa · s]	5600	8600
Ausschwitzen bei 5 °C	nein	stark
Härte nach Persoz (ISO 1552) [s] nach 1 d bei 20 °C nach 1 d bei 5 °C	358 235	115 nicht meßbar

II.2 Polymercaptopolyamin als Co-Härter im Gemisch mit anderen Polyaminhärtern

100 g eines flüssigen Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,25-5,4 val/kg werden mit 17 g eines handelsüblichen Aminhärters (DETA) und 4,2 g des Polymercaptopolyamins aus Beispiel I.5 vermischt. Das Gemisch wird wie in Beispiel II.1 angegeben verarbeitet und ausgehärtet.

Zum Vergleich wird die oben angegebene Mischung ohne den Zusatz des Polymercaptopolyamins unter den gleichen Bedingungen ausgehärtet.

Die ausgehärteten Beschichtungen zeigen die in Tabelle 4 angegebenen Eigenschaften.

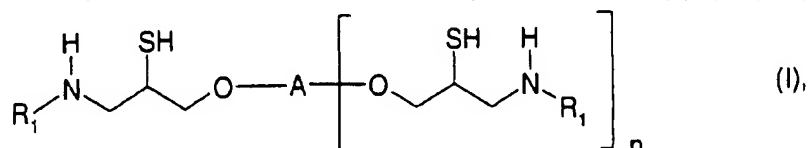
1389/99

Tabelle 4:

Beispiel II.2	erfindungsgemäß (Polymercaptopolyamin + DETA)	Vergleich (DETA)
Gelierzzeit nach TECAM bei 20 °C [min]	19	15
Staubtrockenzeit [h] bei 20 °C/65 % rel. Luftfeuchtigkeit	4	>30
Durchhärtungszeit [h] bei 20 °C/65 % rel. Luftfeuchtigkeit	13	>30
Härte nach Persoz (ISO 1552) [s]		
nach 1 d bei 20 °C	294	115
nach 1 d bei 5 °C	152	49 (klebrig)

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I,

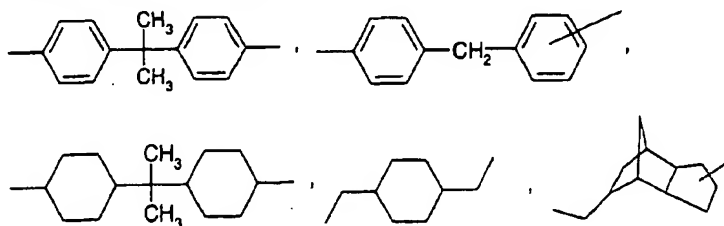


worin A für einen (n + 1)-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest steht,

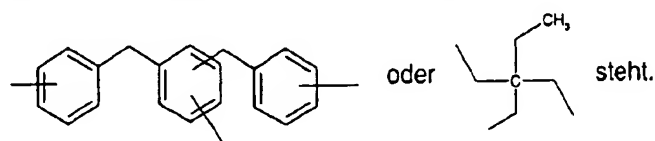
R₁ einen einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

2. Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin A für einen zweiwertigen Rest der Formeln

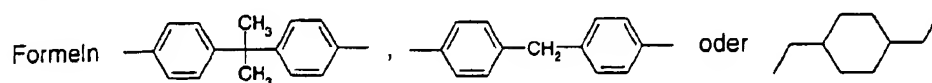
$-(\text{CH}_2)_m-$, worin m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet,



oder für einen dreiwertigen Rest der Formeln



3. Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin A für einen zweiwertigen Rest der



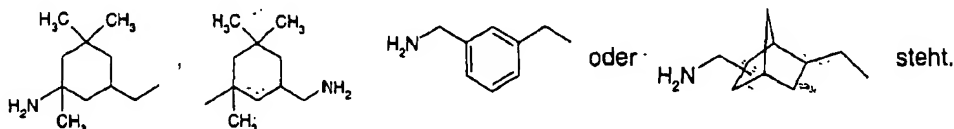
steht.

1389/93

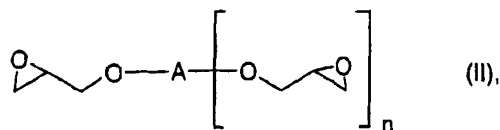
4. Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin R_1 unsubstituiertes oder mit einer oder mehreren Aminogruppen, Hydroxylgruppen, C_1 - C_8 -Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeutet.

5. Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin R_1 für C_2 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Aminoalkyl, Phenyl, Benzyl, Cyclohexyl oder für einen Rest der Formel $H_2N-Z-CH_2-NH-$ steht, worin Z einen zweiwertigen cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest oder einen Rest der Formel $-(CH_2CH_2NH)_m-CH_2-$ darstellt, worin m 2 oder 3 bedeutet.

6. Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin R_1 für n-Butyl, n-Octyl, Cyclohexyl, Benzyl, 2-Aminoethyl, 4-(Aminomethyl)pentyl, 5-Amino-2-methylpentyl oder für einen Rest der Formeln $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$,



7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Reaktion einer Verbindung der Formel II



worin A und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Thioharnstoff oder einem Thiocyanat und anschließender Umsetzung des so erhaltenen Episulfids mit einem Amin der Formel R_1-NH_2 , worin R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

8. Zusammensetzung enthaltend:

- (A) ein Epoxidharz und
- (B) eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8 enthaltend zusätzlich

- (C) ein Polyamin.

138199

- 19 -

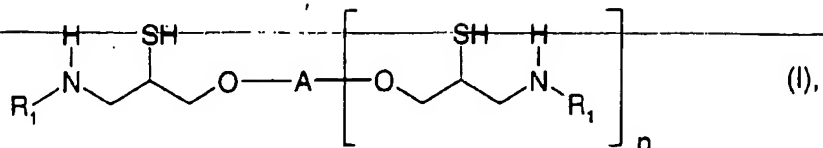
10. Zusammensetzung nach Anspruch 8 oder 9 enthaltend die Komponenten B und gegebenenfalls C in solchen Mengen, daß die Summe der Amin- und Mercaptanäquivalente 0,5 bis 2,0 Äquivalente, bezogen auf ein Epoxidäquivalent, beträgt.

11. Vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung einer Zusammensetzung nach Anspruch 8.

12. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 8 als Beschichtungsmittel, Klebstoff, Bindemittel für Verbundwerkstoffe oder Gießharz zur Herstellung von Formkörpern.

Zusammenfassung

Verbindungen der Formel I,



worin A für einen (n + 1)-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest steht,

R₁ einen einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist,

sind hochreaktive Härtungsmittel für Epoxidharze und liefern gehärtete Produkte mit verbesserter Chemikalienresistenz.